

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-77096
(P2000-77096A)

(43)公開日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷ H 0 1 M 10/40	識別記号	F I H 0 1 M 10/40	ターミナル* (参考) A 5 H 0 2 9
---	------	----------------------	----------------------------

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平10-244674	(71)出願人	000006688 株式会社ユアサコーポレーション 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
(22)出願日	平成10年8月31日(1998.8.31)	(72)発明者	小林 亜矢 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
		(72)発明者	井土 秀一 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
		Fターム(参考)	5H029 AJ01 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 CJ08 EJ11 HJ02 HJ07

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【目的】 低温特性およびサイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式 $R-(OC_2H_4CN)_n$ で表されるシアノエトキシ化合物を含有する非水電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。ここで、上記式中、 $n=1\sim 4$ 、 R は下記構造のいずれか1つである。

$R: C_m H_{2m+2-n}、C_m H_{2m+2-n}(OC_2H_4)$
 $p、C_m H_{2m+2-n}CO、C_m H_{2m+2-n}OCO (m=1\sim 3, p=1\sim 4)$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式 $R-(OC_2H_4CN)_n$ で表されるシアノエトキシ化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。ここで、上記式中、 $n=1\sim4$ 、 R は下記構造のいずれか1つである。

$R: C_m H_{2m+2-n} \quad , C_m H_{2m+2-n} (OC_2 H_4)_p$ 10
 $, C_m H_{2m+2-n} CO \quad , C_m H_{2m+2-n} OCO \quad (m=1\sim3, p=1\sim4)$

【請求項2】 前記シアノエトキシ化合物が、非水溶媒中に5～100容量%含有されている請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記非水溶媒が、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、およびガンマブチラクトンのうち少なくとも1種を副溶媒として含有する請求項1又は2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記シアノエトキシ化合物と副溶媒との容量比が、0:100～95:5の範囲である請求項3記載の非水電解質電池。 20

【請求項5】 リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液と高分子よりなるゲル電解質を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式 $R-(OC_2H_4CN)_n$ で表されるシアノエトキシ化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。ここで、上記式中、 $n=1\sim4$ 、 R は下記構造のいずれか1つである。 30

$R: C_m H_{2m+2-n} \quad , C_m H_{2m+2-n} (OC_2 H_4)_p$
 $, C_m H_{2m+2-n} CO \quad , C_m H_{2m+2-n} OCO \quad (m=1\sim3, p=1\sim4)$

【請求項6】 前記ゲル電解質が、エチレンオキサイトを有する高分子を含有している請求項5記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた非水電解質二次電池に関する。特に電解質組成の改良がなされ低温特性、およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関するものである。 40

【0002】

【従来の技術】近年、携帯機器の小型化が進むに伴い、その電源として使用される電池に対して小型化、軽量化の要求が高まっている。また、機器の高機能化が進むに 50

伴い、消費電力が増大し、電池に対して短時間で充電が完了すること、および高負荷の放電が可能なることへの要求が高まっている。小型軽量化の要求に応えるものとしてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブすることのできる炭素材料を負極とする非水電解質二次電池が注目され、盛んに研究されている。特に薄型化の要求に対して電解質に高分子ゲル電解質を用いた非水電解質二次電池は非常に適している。これまで電解質として使用温度環境において高いイオン伝導性であり、および溶媒沸点が高く蒸発速度が遅いことから、炭酸エステル類が主溶媒として用いられている。しかし、同電解液溶媒単独にて使用した場合、粘度が高く低温でのイオン伝導度が低下するため電池特性の低下が生じる場合がある。このような問題を解決するためにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートといった低粘度溶媒を用いている。

【0003】しかし、鎖状炭酸エステル等の低粘度溶媒は低沸点溶媒であることが多く、電池作製時において低沸点溶媒が揮発し、電池の膨張、電池内圧の上昇による電池形状の変形、又は溶媒量の減少により電池性能が低下する場合がある。しかしながら、低粘度溶媒を用いずに低温特性を向上させるのは非常に困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を解決しようとするものであり、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた非水電解液電池において、低温特性およびサイクル特性を向上させることを主目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る正極と、金属リチウム負極又はリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を備えた電池であって、該非水溶媒が一般式 $R-(OC_2H_4CN)_n$ で表されるシアノエトキシ化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池とすることで、低温での充放電特性およびサイクル特性を向上させることができる。 40

【0006】ここで、上記式中、 $n=1\sim4$ 、 R は下記構造のいずれか1つである。

【0007】 $R: C_m H_{2m+2-n} \quad , C_m H_{2m+2-n} (OC_2 H_4)_p$ 40
 $, C_m H_{2m+2-n} CO \quad , C_m H_{2m+2-n} OCO \quad (m=1\sim3, p=1\sim4)$

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明によれば、例えば、正極としてリチウムとコバルトの複合酸化物、リチウムとニッケルの複合酸化物、リチウムとマンガンの複合酸化物、もしくは上記複合酸化物のそれぞれコバルト、ニッケル、マンガン了他

の遷移金属で一部置換したものを用いることができる。リチウムイオンを充放電可能な負極材料としては炭素材料を用いることができる。電解液の支持塩としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等のリチウム塩を単独、又は2種以上混合して用いることができる。非水電解液溶媒としては、例えば、メチルシアノエチルエーテル、エチルシアノエチルエーテル、ジシアノエチルエーテル、エチレンジグリコールシアノエチルエーテル、メチルシアノエチルエステル、エチルシアノエチルエステル、メチルシアノエチルカーボネート等のシアノエトキシ化合物を単独、又は上記以外の溶媒を含めて（例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびガンマブチロラクトン等の）2種以上の溶媒を混合して用いることができる。これにより、非水電解質二次電池の低温特性お*

*よびサイクル特性を向上させることができる。

【0009】このような効果が得られる理由としては次のように考えられる。即ち、非水電解質二次電池の低温特性低下の原因の一つとして、非水電解液の高粘性率による低温時のリチウムイオンの移動度の低下が考えられる。シアノエチルエーテル化合物は凝固点および粘性率が低く低温下においてリチウムイオンの移動を妨げることはない。又、誘電率が高いため、リチウム塩電解質の解離度が大きく、イオン伝導度の向上に寄与する。加えて鎖状炭酸エステル等の他の低粘度溶媒と比較して沸点が 150°C 以上と非常に高いため生産工程において揮発しにくく、特にゲル電解質のようにシート状にして組み立てる場合適している。表1にこれらのシアノエトキシ化合物について具体的に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0010】

【表1】

化合物	名 称	構 造 式
1	メチル2-シアノエチルエーテル	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
2	エチル2-シアノエチルエーテル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
3	エチレンジグリコールシアノエチルエーテル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
4	ビス-2-シアノエチルエーテル	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
5	ビス-2-シアノエトキシエチレンジグリコール	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$
6	メチル2-シアノエチルエステル	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{CN}$
7	エチル2-シアノエチルエステル	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_4\text{CN}$
8	メチル2-シアノエチルカーボネート	$\text{CH}_3\text{OCOOC}_2\text{H}_4\text{CN}$
9	ビス-2-シアノエチルカーボネート	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{CN}$

【0011】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0012】下記の手順にしたがって、本発明のシート※50

※状電池を作製した。

【0013】（正極の作製）正極活物質として LiCoO_2 87重量部と導電材としてカーボン10重量部、および結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合

し正極合剤を調整し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを正極集電体である20 μ m厚のアルミニウム箔の片面に均一に塗布した後、乾燥してロールプレス機により圧縮成型を行うことによりシート状正極を得た。

【0014】(負極の作製)負極活物質として炭素材料を94重量部と結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し負極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを負極集電体である20 μ m厚の銅箔の片面に均一に塗布した後、乾燥してロールプレス機により圧縮成型を行うことによりシート状負極を得た。

【0015】(非水電解液二次電池の作製)表1に示した化合物1から9から選んだ1種のシアノエトキシ化合物60容量%と炭酸エチレン40容量%との混合溶媒に、支持塩として1mol/lになるようLiBF₄を溶解させ、9種類の電解液を準備した。

【0016】上記各電解液中に、ポリエチレンオキサイド3官能アクリル酸エステルを該電解液との重量比が *20

*1:4になるよう混合した。この混合液を厚さ30 μ mのポリプロピレン不織布に個別に含浸させて電子線を照射することによってゲル電解質を形成した。上述の正極/ゲル電解質/負極とを張り合わせた後、正極および負極よりリードを導出し、アルミラミネートを用いて封口した。これにより図1に示すような本発明1から9の薄型非水電解質二次電池を作製した。

【0017】なお、図1の中で、1は正極集電体、2は正極、3はセパレータ、4は負極、5は負極集電体、6はアルミラミネートである。

【0018】(比較例)上述のゲル電解質に用いる電解液中のシアノエトキシ化合物をガンマブチロラクトンに変更した以外は同一条件にて比較例の非水液二次電池を作製した。

【0019】本発明の電池と比較例の電池の温度特性試験を行い、理論容量に対する放電容量の割合を表2に示した。

【0020】

【表2】

	20℃放電容量	-10℃放電容量
本発明1	99.3%	85.0%
本発明2	98.5%	84.6%
本発明3	97.0%	83.5%
本発明4	97.4%	83.9%
本発明5	96.5%	79.4%
本発明6	98.8%	84.8%
本発明7	97.6%	84.1%
本発明8	96.7%	80.0%
本発明9	95.8%	79.2%
比較例	95.4%	77.0%

【0021】表2の結果より、シアノエトキシ化合物を用いた本発明の非水電解液二次電池は非水溶媒として従来※50の環状炭酸エステルのみを使用した比較例の電池と比較して-10℃における低温充放電性能が改善されたこ

とがわかる。

【0022】次に、本発明1の電池と比較例の電池を用い、温度20℃において、充電電圧4.10V、充電電流37.5mAで充電時間3時間の条件で充電を行い、続いて放電電流15mAで終止電圧2.70Vの条件で放電を行うサイクル試験を行った。その結果を図2に示す。

【0023】図2から明らかなとおり、本発明1の電池は、比較例の電池に比べてサイクル特性が優れていることが分かる。

【0024】

【発明の効果】本発明によればリチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドープ、脱ドープし得る炭素材料を含む負極と、リチウム塩電解質を非水溶媒

に溶解してなる非水電解液を備えた非水電解質二次電池において、低温特性、およびサイクル特性を向上することができ、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

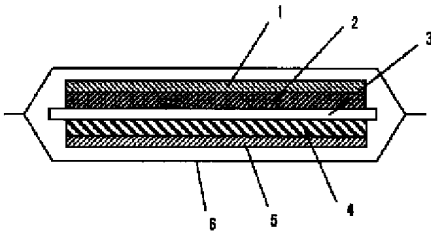
【図1】本発明の非水電解質電池の断面図である。

【図2】本発明1の電池と比較例の電池とのサイクル特性を示した図である。

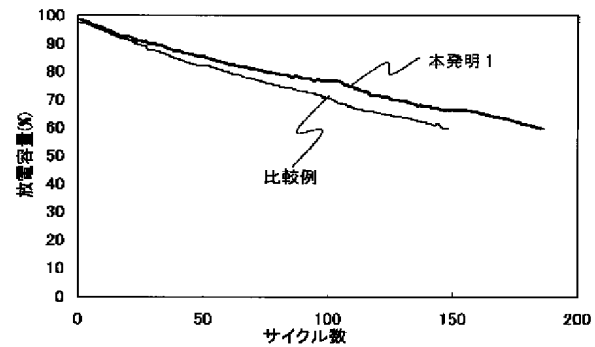
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 負極集電体
- 6 アルミラミネート

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP02000077096A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000077096 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE
BATTERY
PUBN-DATE: March 14, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KOBAYASHI, AYA	N/A
IDO, SHUICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YUASA CORP	N/A

APPL-NO: JP10244674
APPL-DATE: August 31, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery with good low temperature characteristics and high cycle characteristics.

SOLUTION: The battery has a positive electrode capable of doping/undoping lithium ions, a negative electrode made of metallic lithium or a material capable of doping/undoping lithium ions, and a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving a lithium salt electrolyte in a nonaqueous

solvent. The nonaqueous solvent contains a cyanoethoxy compound represented by the general formula, $R-(OC_2H_4CN)_n$. In the formula, $n=1-4$, R is either one of the following structures. $R: C_mH_{2m+2-n}$, $C_mH_{2m+2-n}(OC_2H_4)_p$, $C_mH_{2m+2-n}CO$, and $C_mH_{2m+2-n}OCO$ ($m=1-3$, $P=1-4$).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO